

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



JG692 U S PRO
09/841820
04/25/01

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 100 20 671.9

Anmeldetag: 27. April 2000

Anmelder/Inhaber: Aventis CropScience GmbH, Berlin/DE

Bezeichnung: Flüssige Formulierungen

IPC: A 01 N 47/34

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 1. März 2001
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident
Im Auftrag

Hiebinger

- Beschreibung
beispielsweise in WO9910857, WO9809516, WO9508265, US5441923, WO9423573, JP05017305, JP04297404, JP04297403 oder JP04066509
- 5 Flüssige Formulierungen
- Die Erfindung betrifft das Gebiet der flüssigen Formulierungen. Insbesondere betrifft die Erfindung flüssige Formulierungen herbizider Wirkstoffe aus der Gruppe der Inhibitoren der Acetolactat-Synthase (im folgenden ALS-Inhibitoren genannt), wie Sulfonylharnstoffe.
- 10 Im allgemeinen werden Wirkstoffe nicht als Reinstoffe, sondern je nach Anwendungsgebiet und gewünschter physikalischer Beschaffenheit der Anwendungsform in Kombination mit bestimmten Hilfsstoffen eingesetzt, d. h. sie werden "formuliert". Prinzipiell können Wirkstoffe auf unterschiedliche Art formuliert werden, je nachdem welche biologischen und/oder chemisch-physikalischen Parameter vorgegeben sind. Allgemein kommen als Formulierungsmöglichkeiten dafür beispielsweise in Betracht: Spritzpulver (WP), Öl-in-Wasser- bzw. Wasser-in-Öl-Emulsionen (EW bzw. EO), Suspensions (SC), Suspoemulsionen (SE), emulgierbare Konzentrate (EC), wässrige Lösungen (SL) oder auch Granulate zur Boden- oder Streuapplikation bzw. wasserdispersierbare Granulate (WG). Die genannten Formulierungstypen sind im Prinzip bekannt und werden z. B. beschrieben in: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser-Verlag, München, 4. Auflage 1986; van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel-Dekker N.Y., 1973; K.Martens, "Spray Drying Handbook", 3rd Ed., 1979, G.Goodwin Ltd. London.
- 15 Handelt es sich bei den zu formulierenden Wirkstoffen um solche, die im gelösten Zustand bzw. in flüssigen Medien allgemein zum chemischen Abbau neigen, werden zumeist feste Formulierungen wie benetzbare Pulver oder Granulate bevorzugt. Wie in US4599412 und US5731264 beschrieben, trifft dies beispielsweise auf herbizide Wirkstoffe aus der Gruppe der ALS-Inhibitoren zu, wie Metolsulfuronmethyle, Nicotiana oder Rimsulfuron, Primisulfuronmethyl, Tria-, Pro-, Amido- oder Ethoxysulfuron
- 20
- 25
- 30
- Entsprechend sind Pulverformulierungen bzw. Granulate dieser Herbizide - wie beispielsweise in WO9910857, WO9809516, WO9508265, US5441923, WO9423573, JP05017305, JP04297404, JP04297403 oder JP04066509 beschrieben - bereits bekannt.
- Häufig wird beim Verdünnen derartiger Pulverformulierungen oder Granulate mit Wasser (zur Herstellung der Spritzbrühe) kein vollständiges Auflösen der im Konzentrat ungelösten Anteile erreicht, d. h. die Spritzbrühe ist eine Suspension des Konzentrates. Es ist jedoch stets von Vorteil, wenn Spritzbrühen so fein-dispers wie möglich vorliegen, da hierdurch die Verstopfungsgefahr für die Spritzdüsen und damit der Reinigungsaufwand allgemein vermindert wird. Außerdem sind Pulver- oder Granulaformulierungen nur mit relativ großem Energieeintrag und technisch aufwendigen Rührwerkzeugen herstellbar, d.h. bereits bei ihrer Herstellung ergeben sich erhebliche Nachteile.
- Flüssige Suspensions von Herbiziden der vorstehend beschriebenen Art sind in Form von Suspensionskonzentralen zwar bereits bekannt (FR2576181, EP0205348, EP0237292 oder EP0246964). Die Wirkstoffe liegen jedoch auch im Falle von Suspensionsen im nicht gelösten Zustand vor, so daß bei der Applikation der Spritzbrühe ähnliche Probleme auftreten wie im Falle der Pulverformulierungen oder Granulate. Außerdem stellen Suspensionskonzentrate (SC) und Suspoemulsionen (SE) thermodynamisch instabile Formulierungen mit eingeschränkter physikalischer Lagerstabilität dar.
- Tensiolfreie wässrige Lösungen von Sulfonylharnstoffen sind in US4683000, US4671817 und EP0245058 beschrieben, wasserfreie emulgierbare Konzentrate sind in den Schriften DE3422824, US4632693, WO9608148 und US5597778 beschrieben. In keiner dieser Schriften sind Hinweise zur Erhöhung zur Lagerstabilität der Formulierungen enthalten.

Es bestand somit die Aufgabe eine gegenüber Abbau stabile Formulierung zur Verfügung zu stellen, die günstige anwendungstechnische Eigenschaften aufweist. Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe gelöst wird durch bestimmte flüssige Wirkstoff-Formulierungen, die Polycarbonsäurederivate sowie als Wirkstoffe ALS-Inhibitoren wie beispielsweise Sulfonylharnstoffe und/oder deren Salze enthalten.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine flüssige Formulierung

- 10 (Zubereitung), enthaltend
 - a) ein oder mehrere Derivate von Polycarbonsäuren, vorzugsweise eine oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe der Germintenside und/oder der Sulfosuccinate, und
 - b) einen oder mehrere Wirkstoffe aus der Gruppe der ALS-Inhibitoren, insbesondere einen oder mehrere Sulfonylharnstoffe und/oder deren Salze, z.B. Salze mit organischen Kationen auf Stickstoff-, Schwefel- oder Phosphor-Basis und/oder anorganischen Kationen wie Metallkationen.
- 15 Die flüssigen Formulierungen der vorliegenden Erfindung sind vorzugsweise herbizide Formulierungen, beispielsweise in Form von Emulsionskonzentraten. Die Formulierungen enthalten bevorzugt zummindest einen der Wirkstoffe aus der Gruppe der ALS-Inhibitoren in gelöster Form. Weiterhin bevorzugt sind Formulierungen, die nur ein Derivat von Polycarbonsäuren enthalten.

Die flüssigen Formulierungen der vorliegenden Erfindung können gegebenenfalls neben den Komponenten a) und b) noch einen oder mehrere Hilfs- und Zusatzstoffe als weitere Komponenten enthalten, z.B.:

- (c) zusätzliche Tenside und/oder Polymere,
- (d) organische Lösungsmittel,
- (e) von ALS-Inhibitoren verschiedene Agrochemikalien wie Herbizide, Insektizide, Fungizide, Safener, Wachstumsregulatoren oder Düngemittel,
- (f) übliche Formulierungs-Hilfsmittel wie Entschäumer, Verdunstungshemmer, Riechstoffe, Farbstoffe, Frostschutz- oder Konservierungsmittel,
- (g) Tankmischoptimente, und/oder
- (h) zusätzliches Wasser.

- 10 Die in den erfundungsgemäß Formulierungen als Komponente a) enthaltenen Derivate von Polycarbonsäuren sind z.B. deren Ester, Amide oder Salze, sowie die von den Polycarbonsäuren oder z.B. ihren Estern, Amiden und Salzen abgeleiteten Sulfonate, Sulfate, Phosphate oder Carboxylate.
- 15 Als Polycarbonsäuren kommen z.B. niedermolekulare Di-, Tri-, Tetra- oder auch höherfunktionelle Carbonsäuren, vorzugsweise mit 2-20 C-Atomen in Frage. Ebenso kommen polymere Polycarbonsäuren, vorzugsweise mit Molekulargewichten bis 2000 g/mol in Frage. Beispiele für Polycarbonsäuren sind Oxal-, Malon-, Bernstein-, Glutar-, Adipin-, Pimelin-, Sebacin-, Azelain-, Suberin-, Malein-, Phthal-, Terephthal-, Mellit-, Trimellit-, Polymalein-, Polyacryl- und Polymethacrylsäure sowie Co- bzw. Terpolymere, die Malein-, Acryl- und/oder Methacrylsäureeinheiten enthalten.
- 20 Formal sind die Polycarbonsäure-Ester beispielsweise durch Umlösung der freien Carbonsäuren mit mono-, di- oder polyfunktionellen Alkanolen oder deren „aktivierter“ Carbonsäuren zugänglich, wobei die Ester z.B. durch Umlösung Alkoholen oder Alkoxyalolen gewonnen werden können. Ferner können anstelle der Alkoholalkoyle auch Alkoxylate auf der Basis von Fettsäuren, Amiden oder Aminen zur Veresterung mit den genannten Polycarbonsäuren eingesetzt werden, sofern sie mindestens eine verestergesättigte Hydroxylgruppe aufweisen.

- (c) zusätzliche Tenside und/oder Polymere,
- (d) organische Lösungsmittel;
- (e) von ALS-Inhibitoren verschiedene Agrochemikalien wie Herbizide, Insektizide, Fungizide, Safener, Wachstumsregulatoren oder Düngemittel,
- (f) übliche Formulierungs-Hilfsmittel wie Entschäumer, Verdunstungshemmer, Riechstoffe, Farbstoffe, Frostschutz- oder Konservierungsmittel,
- (g) Tankmischoptimente, und/oder
- (h) zusätzliches Wasser.
- 5 Die in den erfundungsgemäß Formulierungen als Komponente a) enthaltenen Derivate von Polycarbonsäuren sind z.B. deren Ester, Amide oder Salze, sowie die von den Polycarbonsäuren oder z.B. ihren Estern, Amiden und Salzen abgeleiteten Sulfonate, Sulfate, Phosphate oder Carboxylate.
- 10 Als Polycarbonsäuren kommen z.B. niedermolekulare Di-, Tri-, Tetra- oder auch höherfunktionelle Carbonsäuren, vorzugsweise mit 2-20 C-Atomen in Frage. Ebenso kommen polymere Polycarbonsäuren, vorzugsweise mit Molekulargewichten bis 2000 g/mol in Frage. Beispiele für Polycarbonsäuren sind Oxal-, Malon-, Bernstein-, Glutar-, Adipin-, Pimelin-, Sebacin-, Azelain-, Suberin-, Malein-, Phthal-, Terephthal-, Mellit-, Trimellit-, Polymalein-, Polyacryl- und Polymethacrylsäure sowie Co- bzw. Terpolymere, die Malein-, Acryl- und/oder Methacrylsäureeinheiten enthalten.
- 15 Formal sind die Polycarbonsäure-Ester beispielsweise durch Umlösung der freien Carbonsäuren mit mono-, di- oder polyfunktionellen Alkanolen oder deren „aktivierter“ Carbonsäuren zugänglich, wobei die Ester z.B. durch Umlösung Alkoholen oder Alkoxyalolen gewonnen werden können. Ferner können anstelle der Alkoholalkoyle auch Alkoxylate auf der Basis von Fettsäuren, Amiden oder Aminen zur Veresterung mit den genannten Polycarbonsäuren eingesetzt werden, sofern sie mindestens eine verestergesättigte Hydroxylgruppe aufweisen.
- 20
- 25
- 30

Die Polycarbonsäure-Amide lassen sich formal beispielsweise durch Umsetzung der Carbonsäuren mit primären oder sekundären Aminen oder mit Ammoniak darstellen. Die primären und sekundären Amine können als Substituenten beispielsweise lineare, cyclische oder verzweigte, aromatische, aliphatische oder/fund Alkyreste, wobei cyclaliphatische Kohlenwasserstoffreste aufweisen, vorzugsweise C_1 - C_{20} -Alkyreste, wobei cyclaliphatische Kohlenwasserstoffreste zusätzlichliche Heteroringatome enthalten können, z.B. Morphinol. An die Stelle der C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffreste können auch (Poly) Alkylenoxid-Einheiten wie (Poly) Ethylenoxid, (Poly) Propylenoxid oder (Poly) Butylenoxid treten. Beispiele hierfür sind die Aminoverbindungen Ethanolamin, Diethanolamin, 1-Amino-2-Propanol oder Amino-Butanol, sowie deren (Poly) Alkylenoxidaddukte. Weiterhin eignen sich ausgehend von diesen Verbindungen hergestellte Alkyether oder -ester mit linearen oder verzweigten, aromatischen, aliphatischen oder/und cycloaliphatischen mono-, di- oder polyfunktionellen C_1 - C_{20} Alkoholen. Ferner kommen auch die Oxidationsprodukte der alkoxylierten Amine wie Glycin und deren Salze in Frage.

Als Polycarbonsäuresalze kommen beispielsweise Metallsalze wie Alkali- oder Erdalkalimetallsalze oder Salze mit organischen Gegenionen wie organischen Ammonium-, Sulfonium- oder Phosphoniumionen in Frage.

Weisen die Polycarbonsäuren oder Polycarbonsäurederivate wie Ester, Amide oder Salze umsetzungsfähige Gruppen wie Doppelbindungen auf, so können durch Umsetzung dieser Gruppen weitere Polycarbonsäurederivate erhalten werden, beispielsweise

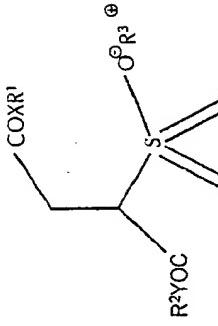
25 durch Oxidation und Ringöffnung und nachfolgende Umsetzung mit (Poly) Alkylenoxiden sowie nachfolgende Umsetzung mit Phosphorsäureanhydrid oder Schwefelsäure, durch Oxidation und Ringöffnung und nachfolgende Umsetzung mit Carbonsäuren Alkylierungsreagenzien wie Dimethylsulfat, durch Oxidation und Ringöffnung und nachfolgende Umsetzung mit Fettsäuren,

durch Oxidation und Ringöffnung und nachfolgende Umsetzung mit Phosphorsäureanhydrid oder Schwefelsäure sowie nachfolgende Umsetzung mit (Poly) Alkylenoxiden, oder durch Umsetzung mit Natrium- oder Kaliumdisulfid.

Die so erhaltenen Polycarbonsäurederivate können in einer der beschriebenen Weisen wiederum ein oder mehrfach umgesetzt werden - z.B. ist eine Alkoxylierung eines sauren phosphatierten Polycarbonsäureesteralkoxylates oder Polycarbonsäureamidalkoxylates möglich, wobei auch die so erhaltenen sowie weitere Umsetzungsprodukte der Polycarbonsäuren oder Polycarbonsäurederivaten im Sinne der vorliegenden Erfindung geeignete Derivate von Polycarbonsäuren sind.

Bevorzugte Komponenten a) sind Verbindungen aus der Gruppe der Geminitenside, d.h. Amphiphile mit zwei gleichen Kopfgruppen und/oder Verbindungen aus der Gruppe der Sulfosuccinate.

Bevorzugte Verbindungen aus der Gruppe der Sulfosuccinate entsprechen der allgemeinen Formel (I):



worin R^1, R^2 unabhängig voneinander gleich oder verschieden H , ein unsubstituierter oder substituierter C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest wie C_1 - C_{20} -Alkyl, oder ein (Poly) Alkylenoxidaddukt bedeuten,

R^3 ein Kation ist, z.B. ein Metallkation wie ein Alkali- oder Erdalkalimetallalkation, ein Ammoniumkation wie NH_4^+ , Alkyl-, Alkylaryl- oder Poly(arylalkyl)phenyl-ammoniumkation oder deren (Poly) Alkylenoxidaddukte, oder ein aminoterminiertes (Poly) Alkylenoxidaddukt, und

5 X, Y unabhängig voneinander gleich oder verschieden O oder NR^4 bedeuten, wobei R^4 H, ein unsubstituierter oder substituierter $C_1\text{-C}_{30}$ -Kohlenwasserstoffrest wie $C_1\text{-C}_{30}\text{-Alkyl}$, $C_1\text{-C}_{30}\text{-Alkyl-C}_6\text{-C}_{14}\text{-Aryl}$ oder Poly($C_6\text{-C}_{14}\text{-Aryl-C}_1\text{-C}_{30}\text{-Alkyl}$)phenyl, Dicarboxyethyl oder ein (Poly) Alkylenoxidaddukt ist.

10 $O-R^7$ bevorzugte Verbindungen aus der Gruppe der Geminitenside haben die allgemeine Formel (II) $R^5\text{-CONA-R}^6\text{-NBCO-R}^7$ oder (III) $R^5\text{-O-CO-CH(SO}_3\text{M)-R}^6\text{-CH(SO}_3\text{M)-CO-O-R}^7$, wobei

15 R^5, R^7 unabhängig voneinander gleich oder verschieden ein geradkettiger verzweigter oder cyclischer, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 3 bis 17 Kohlenstoffatomen bedeuten, insbesondere Ethylpentyl, Trimethylpentyl, Oleyl oder Propyl,

20 R^6 ein „Spacer“ aus einer unverzweigten oder verzweigten Kette mit 2 bis 100 Kohlenstoffatomen bedeutet, die 0 bis 20 Sauerstoffatome, 0 bis 4 Schwefelatome und/oder 0 bis 3 Phosphoratome enthält und die 0 bis 20 funktionelle Seitengruppen, wie Hydroxy-, Carbonyl-, Carboxyl-, Amino- und/oder Acylaminogruppen aufweist und die 0 bis 100, vorzugsweise 0 bis 20 Alkoxygruppen enthält, und

A, B unabhängig voneinander gleich oder verschieden ein Polyalkylenoxidrest mit terminaler OH^- , $C_1\text{-C}_{20}\text{-Alkyl}^-$, Carboxyethyl $^-$, Carboxymethyl $^-$, Sulfonsäure-, Schwefelsäure-, Phosphorsäure- oder Betain-Gruppierung bedeuten, und

M ein Kation ist, z.B. ein Metallkation wie ein Alkali- oder Erdalkalimetallalkation, ein Ammoniumkation wie NH_4^+ , Alkyl-, Alkylaryl- oder Poly(arylalkyl)phenyl-ammoniumkation oder deren (Poly) Alkylenoxidaddukte, oder ein aminoterminiertes (Poly) Alkylenoxidaddukt.

5 (Poly)alkylenoxidaddukte im Sinne dieser Beschreibung sind Umsetzungsprodukte von alkoxylierbaren Ausgangsmaterialien wie Alkoholen, Aminen, Carbonsäuren wie Fettösäuren, hydroxy- oder aminofunktionellen Carbonsäureestern (beispielsweise Triglyceriden auf Ricinusölbasis) oder Carbonsäureamiden mit Alkylenoxiden, wobei die (Poly)alkylenoxidaddukte mindestens eine Alkylenoxid-Einheit aufweisen, im allgemeinen aber polymer sind, d.h. 2-200, vorzugsweise 5-150 Alkylenoxid-Einheiten aufweisen. Bei den Alkylenoxid-Einheiten sind Ethylenoxid-, Propylenoxid- und Butylenoxid-Einheiten, insbesondere Ethylenoxid-Einheiten bevorzugt. Die beschriebenen (Poly)alkylenoxidaddukte können aus gleichen oder aus verschiedenen Alkylenoxiden, beispielsweise aus blockartig oder statistisch angeordnetem Ethylenoxid und Propylenoxid aufgebaut sein, so daß die vorliegende Anmeldung auch derartige „Misch“-alkylenoxidaddukte umfaßt.

10 15 20 25 30

(Poly)alkylenoxidaddukte im Sinne dieser Beschreibung sind Umsetzungsprodukte von alkoxylierbaren Ausgangsmaterialien wie Alkoholen, Aminen, Carbonsäuren wie Fettösäuren, hydroxy- oder aminofunktionellen Carbonsäureestern (beispielsweise Triglyceriden auf Ricinusölbasis) oder Carbonsäureamiden mit Alkylenoxiden, wobei die (Poly)alkylenoxidaddukte mindestens eine Alkylenoxid-Einheit aufweisen, im allgemeinen aber polymer sind, d.h. 2-200, vorzugsweise 5-150 Alkylenoxid- und Butylenoxid-Einheiten, insbesondere Ethylenoxid-Einheiten bevorzugt. Die beschriebenen (Poly)alkylenoxidaddukte können aus gleichen oder aus verschiedenen Alkylenoxiden, beispielsweise aus blockartig oder statistisch angeordnetem Ethylenoxid und Propylenoxid aufgebaut sein, so daß die vorliegende Anmeldung auch derartige „Misch“-alkylenoxidaddukte umfaßt.

a1) ein- oder zweifach mit linearen, cyclischen oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen und/oder aromatischen Alkoholen verestertes Sulfosuccinat, beispielsweise mit 1 bis 22 C-Atomen im Alkyrest, vorzugsweise ein- oder zweifach mit Methanol, Ethanol, (Iso)propanol, (Iso)butanol, (Iso)pentanol, (Iso)hexanol, Cyclohexanol, (Iso)heptanol, (Iso)octanol (insbesondere: Ethylhexanol), (Iso)nonanol, (Iso)decanol, (Iso)undecanol, (Iso)dodecanol oder (Iso)tridecanol verestertes Mono- oder Dialkalisulfosuccinat, insbesondere Mono- oder Dinatriumsulfosuccinat, ein- oder zweifach mit (Poly) Alkylenoxidaddukten von Alkoholen verestertes Sulfosuccinat, beispielsweise mit 1 bis 22 C-Atomen im Alkyrest und 1 bis 200, vorzugsweise 2 bis 200 Alkylenoxideinheiten im (Poly) Alkylenoxidanteil.

wörin

Ein heterocyclischer Rest oder Ring (Heterocycl) im Sinne dieser Beschreibung

- 5 Heterocyclrest mit 3 bis 7 Ringatomen oder ein heteroaromatischer Rest mit 5
oder 6 Ringatomen und erhält 1, 2 oder 3 Heteroatome. Der heterocyclische Rest kann z.B. ein heteroaromatischer Rest oder Ring (Heteroaryl) sein, wie z.B. ein mono-, bi- oder polycyclisches aromatisches System, in dem mindestens 1 Ring ein mehrere Heteroatome enthält, beispielsweise Pyridyl, Pyrimidiny, Pyrazolyl, Pyrazinyl, Triazinyl, Thienyl, Thiazolyl, Oxazolyl, Imidazolyl, oder ist ein partiell oder vollständig hydrierter Rest wie Oxiranyl, Oxetanyl, Pyrrolidyl, Piperidyl, Pyperazinyl, Dioxolanyl, Morpholinyl, Tetrahydrofuryl.

10 Als Substituenten für einen substituierten heterocyclischen Rest kommen die weiter unten genannten Substituenten in Frage, zusätzlich auch Oxo. Die Oxogruppe kann auch an den Heteroringatomen, die in verschiedenen Oxidationsstufen existieren können, z.B. bei N und S, auftreten.

15 Substituierte Reste im Sinne dieser Beschreibung, wie substituierte Kohlenwasserstoffreste, z.B. substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl oder Aryl wie Phenyl und Benzyl, oder substituiertes Heterocycl, bedeuten beispielsweise einen vom unsubstituierten Grundkörper abgeleiteten substituierten Rest, wobei die Substituenten beispielsweise einen oder mehrere, vorzugsweise 1, 2 oder 3 Reste aus der Gruppe Halogen (Fluor, Chlor, Brom, Jod), Alkoxy, Haloalkoxy, Alkylthio, Hydroxy, Amino, Nitro, Carboxy, Cyano, Azido, Alkoxy carbonyl, Alkyl carbonyl, Formyl, Carbamoyl, Mono- und Dialkylaminocarbonyl, substituiertes Amino, wie Acylamino, Mono- und Dialkylamino, und Alkylsulfiny, Haloalkylsulfiny, Alkylsulfonyl, Haloalkylsulfonyl und, im Falle cyclischer Reste, auch Alkyl und Haloalkyl sowie den genannten gesättigten kohlenwasserstoffhaltigen Resten entsprechende ungesättigte aliphatische Reste, wie Alkenyl, Alkinyl, Alkenyloxy,

20 Ein Kohlenwasserstoffrest im Sinne dieser Beschreibung ist ein geradkettiger, verzweigter oder cyclischer und gesättigter aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest, z.B. Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl oder Aryl; Aryl bedeutet dabei ein mono-, bi- oder polycyclisches aromatisches System, beispielsweise Phenyl, Naphthyl, Tetrahydronaphthyl, Indenyl, Indanyl, Pentalenyl, Fluorenyl und ähnliches, vorzugsweise Phenyl. Ein Kohlenwasserstoffrest weist bevorzugt 1 bis 40 C-Atome, vorzugsweise 1 bis 30 C-Atome auf, besonders bevorzugt bedeutet ein Kohlenwasserstoffrest Alkyl, Alkenyl oder Alkinyl mit bis zu 12 C-Atomen oder Cycloalkyl mit 3, 4, 5, 6 oder 7 Ringatomen oder Pheny.

25 R^a ein Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise ein Arylrest wie Phenyl, der unsubstituiert oder substituiert ist, oder ein heterocyclischer Rest, vorzugsweise ein Heteroarylrest wie Pyridyl, der unsubstituiert oder substituiert ist, und wobei die Reste inklusive Substituenten 1-30 C-Atome, vorzugsweise 1-20 C-Atome aufweisen, oder R^a eine elektronenziehende Gruppe wie ein Sulfonamidrest ist, ein Wasserstoffatom oder ein Kohlenwasserstoffrest ist, der unsubstituiert oder substituiert ist und inklusive Substituenten 1-10 C-Atome aufweist, z.B. unsubstituiertes oder substituiertes C₁-C₆-Alkyl, vorzugsweise ein Wasserstoffatom oder Methyl,

30 x gleich Null oder 1 ist, und R^d ein Heterocyclrest ist.

30 R^a ein Kohlenwasserstoffrest im Sinne dieser Beschreibung ist ein geradkettiger, verzweigter oder cyclischer und gesättigter aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest, z.B. Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl oder Aryl; Aryl bedeutet dabei ein mono-, bi- oder polycyclisches aromatisches System, beispielsweise Phenyl, Naphthyl, Tetrahydronaphthyl, Indenyl, Indanyl, Pentalenyl, Fluorenyl und ähnliches, vorzugsweise Phenyl. Ein Kohlenwasserstoffrest weist bevorzugt 1 bis 40 C-Atome, vorzugsweise 1 bis 30 C-Atome auf, besonders bevorzugt bedeutet ein Kohlenwasserstoffrest Alkyl, Alkenyl oder Alkinyl mit bis zu 12 C-Atomen oder Cycloalkyl mit 3, 4, 5, 6 oder 7 Ringatomen oder Pheny.

Regel Substituenten aus der Gruppe Halogen, z.B. Fluor und Chlor, (C_1-C_4)-Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl, (C_1-C_4)-Haloalkyl, vorzugsweise Trifluormethyl, (C_1-C_4)-Alkoxy, vorzugsweise Methoxy oder Ethoxy, (C_1-C_4)-Haloalkoxy, Nitro und Cyano.

- 5 Unter den in den erfundungsgemäßen flüssigen Formulierungen als Komponente b) erhaltenen Wirkstoffen aus der Gruppe der Al-S-Inhibitoren wie Sulfonylharnstoffe sind im Sinne der vorliegenden Erfindung neben den neutralen Verbindungen stets auch deren Salze mit anorganischen und/oder organischen Gegenionen zu verstehen.
- 10 Als Salze mit anorganischen Gegenionen eignen sich z.B. Salze mit NH_4^+ , SH_3^+ oder PH_4^+ -Gegenionen oder Metallsalze z.B. mit Alkali- oder Erdalkalimetall-Gegenionen. Als Salze mit organischen Gegenionen eignen sich z.B. organische Ammonium-, Sulfonium- und Phosphoniumsalze. Bevorzugt sind organische Gegenionen der Formel $[NR^9R^{10}R^{11}]^+$, $[SR^{12}R^{13}R^{14}]^+$ oder $[PR^{15}R^{16}R^{17}R^{18}]^+$, oder ein quartiertes Pyridiniumion $[Py-R^{19}]^+$, wobei R^9 bis R^{18} unabhängig voneinander gleich oder verschieden H oder ein unsubstituiertes (C_1-C_{20})-Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes (C_1-C_{10})-Alkyl-
Aryl, substituiertes oder unsubstituiertes (C_3-C_{20})-(Oligo)-Alkenyl-Aryl, substituiertes oder unsubstituiertes (C_3-C_{10})-(Oligo)-Alkanyl-Aryl, substituiertes oder unsubstituiertes (C_3-C_{20})-(Oligo)-Alkinyl, substituiertes oder unsubstituiertes (C_3-C_{10})-(Oligo)-Alkinyl-Aryl sind, oder ein unsubstituierter Aryl oder substituierter Heterocyclrest, insbesondere Heteroarylrest sind wie substituiertes oder unsubstituiertes (C_1-C_{10})-Alkyl-Hetero-Aryl, substituiertes oder unsubstituiertes (C_3-C_{10})-(Oligo)-Alkenyl-Hetero-Aryl, substituiertes oder unsubstituiertes (C_3-C_{10})-(Oligo)-Alkanyl-Hetero-Aryl oder substituiertes oder unsubstituiertes Hetero-Aryl, oder zwei Reste R^8/R^9 , R^{12}/R^{11} , R^{17}/R^{13} , R^{15}/R^{16} und R^{17}/R^{18} zusammen einen unsubstituierten oder substituierten Ring bilden können,
- 15 Als Salze mit anorganischen Gegenionen eignen sich z.B. Salze mit NH_4^+ , SH_3^+ oder PH_4^+ -Gegenionen oder Metallsalze z.B. mit Alkali- oder Erdalkalimetall-Gegenionen. Als Salze mit organischen Gegenionen eignen sich z.B. organische Ammonium-, Sulfonium- und Phosphoniumsalze. Bevorzugt sind organische Gegenionen der Formel $[NR^9R^{10}R^{11}]^+$, $[SR^{12}R^{13}R^{14}]^+$ oder $[PR^{15}R^{16}R^{17}R^{18}]^+$, oder ein quartiertes Pyridiniumion $[Py-R^{19}]^+$, wobei R^9 bis R^{18} unabhängig voneinander gleich oder verschieden H oder ein unsubstituiertes (C_1-C_{20})-Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes (C_1-C_{10})-Alkyl-
Aryl, substituiertes oder unsubstituiertes (C_3-C_{20})-(Oligo)-Alkenyl-Aryl, substituiertes oder unsubstituiertes (C_3-C_{10})-(Oligo)-Alkanyl-Aryl, substituiertes oder unsubstituiertes (C_3-C_{20})-(Oligo)-Alkinyl, substituiertes oder unsubstituiertes (C_3-C_{10})-(Oligo)-Alkinyl-Aryl sind, oder ein unsubstituierter Aryl oder substituierter Heterocyclrest, insbesondere Heteroarylrest sind wie substituiertes oder unsubstituiertes (C_1-C_{10})-Alkyl-Hetero-Aryl, substituiertes oder unsubstituiertes (C_3-C_{10})-(Oligo)-Alkenyl-Hetero-Aryl, substituiertes oder unsubstituiertes (C_3-C_{10})-(Oligo)-Alkanyl-Hetero-Aryl oder substituiertes oder unsubstituiertes Hetero-Aryl, oder zwei Reste R^8/R^9 , R^{12}/R^{11} , R^{17}/R^{13} , R^{15}/R^{16} und R^{17}/R^{18} zusammen einen unsubstituierten oder substituierten Ring bilden können,
- 20 (Chlorsulfuron),
1-(2-Ethoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4-chlor-6-methoxy-2-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)harnstoff
(Chlorsulfuron),
1-(2-Chlorphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)harnstoff
(Metsulfuron-methyl),
1-(2-Chlorethoxyphenoxyphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)harnstoff
(Trisulfuron),
25 1-(2-Methoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)harnstoff
(Sulfumuron-methyl),
1-(2-Methoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-3-methylharnstoff (Tribenuron-methyl),
1-(2-Methoxycarbonylbenzylsulfonyl)-3-(4,6-dimethoxyphenylsulfonyl)-3-methylharnstoff (Bensulfuron-methyl),

wobei zum mindest einer der Reste R^8-R^{11} , zum mindest einer der Reste $R^{12}-R^{14}$ und zum mindest einer der Reste $R^{15}-R^{18}$ von H verscheiden ist.

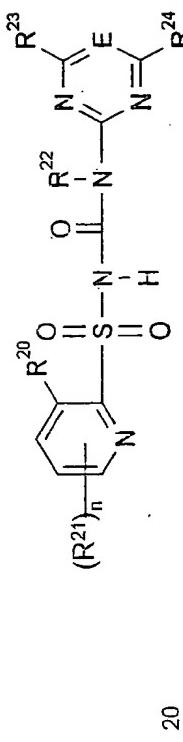
- Bevorzugte Al-S-Inhibitoren entstammen aus der Reihe der Sulfonylharnstoffe, z.B.
5 Pyrimidin- oder Triazinylaminocarbonyl-[benzol-, pyridin-, pyrazol-, thiophen- und (alkylsulfonyl)-alkylamino]-sulfamide. Bevorzugt als Substituenten am Pyrimidinring oder Triazinring sind Alkoxy, Alkyl, Haloalkoxy, Haloalkyl, Halogen oder Dimethylamino, wobei alle Substituenten unabhängig voneinander kombinierbar sind. Bevorzugte Substituenten im Benzol-, Pyridin-, Pyrazol-, Thiophen- oder (Alkylsulfonyl)-alkylamino-Teil sind Alky, Alkoxy, Halogen, Amino, Alkylamino, Dialkylamino, Nitro, Alkoxy carbonyl, Aminocarbonyl, Alkylamino carbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Alkoxyaminocarbonyl, Halogenalkoxy, Halogenalkyl, Alkyl carbonyl, Alkoxyalkyl, (Alkansulfonyl)alkylamino. Solche geeigneten Sulfonylharnstoffe sind beispielweise
10 (Chlorsulfuron),
1-(2-Ethoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4-chlor-6-methoxy-2-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)harnstoff
(Chlorsulfuron),
1-(2-Chlorphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)harnstoff
(Metsulfuron-methyl),
1-(2-Chlorethoxyphenoxyphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)harnstoff
(Trisulfuron),
15 (Chlorimuron-ethyl),
1-(2-Methoxyphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)harnstoff
(Chlorimuron-ethyl),
1-(2-Chlorphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)harnstoff
(Chlorsulfuron),
20 1-(2-Chlorphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)harnstoff
(Metsulfuron-methyl),
1-(2-Chlorethoxyphenoxyphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)harnstoff
(Trisulfuron),
25 1-(2-Methoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)harnstoff
(Sulfumuron-methyl),
1-(2-Methoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-3-methylharnstoff (Tribenuron-methyl),
1-(2-Methoxycarbonylbenzylsulfonyl)-3-(4,6-dimethoxyphenylsulfonyl)-3-methylharnstoff (Bensulfuron-methyl),
30 (Bensulfuron-methyl),

- 1-(2-Methoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4,6-bis-(difluormethoxy)pyrimidin-2-yl)-harnstoff, (Primisulfuron-methyl),
3-(4-Ethoxy-6-methoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2,3-dihydro-1,1-dioxo-2-methylbenzo[b]-[b]thiophen-7-sulfonyl)harnstoff (EP-A 0 796 83),
- 5 3-(4-Ethoxy-6-ethyl-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2,3-dihydro-1,1-dioxo-2-methylbenzo[b]-thiophen-7-sulfonyl)harnstoff (EP-A 0 079 683),
3-(4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2-methoxycarbonyl-5-iod-phenyl-sulfonyl)-harnstoff (Jodosulfuronmethyl und dessen Natriumsalz, WO 92/13845),
DPX-56037, Triflusulfuron-methyl (s. Brighton Crop Prot. Conf. - Weeds - 1995, S. 853),
CGA-277476, (s. Brighton Crop Prot. Conf. - Weeds - 1995, S. 79),
Methyl-2-[3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)ureidosulfonyl]-4-methansulfon-amido-methyl-benzoat (Mesosulfuron-methyl, WO 95/10507),
N,N-Dimethyl-2-[3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)ureidosulfonyl]-4-formylamino-benzimid (Foramsulfuron, WO 95/01344);
- 10 15 b2) Thienylsulfonylharnstoffe, z.B.
1-(2-Methoxycarbonylthiophen-3-yl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)harnstoff (Thifensulfuron-methyl);
20 b3) Pyrazolylsulfonylharnstoffe, z.B.
1-(4-Ethoxycarbonyl-1-methylpyrazol-5-yl-sulfonyl)-3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)harnstoff (Pyrazosulfuron-methyl);
25 4-carboxylat (EP-A 0 282 613);
5-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl-carbamoylsulfamoyl)-1-(2-pyridyl)-pyrazol-4-carbonsäuremethylester (NC-330, s. Brighton Crop Prot. Conference 'Weeds' 1991, Val. 1, S. 45 ff.),
DPX-A8947, Azimsulfuron, (s. Brighton Crop Prot. Conf. 'Weeds' 1995, S. 65);

16 3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-1-(N-methyl-N-methylsulfonylamino)sulfonyl)-harnstoff (Amidosulfuron) und dessen Strukturanaloge (EP-A 0 131 258 und Z. Pfl. Krankh. Pfl. Schutz, Sonderheft XII, 489-497 (1990));

- b5) Pyridylsulfonylharnstoffe, z.B.
1-(3-N,N-Dimethylaminocarbonylpiperidin-2-ylsulfonyl)-3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)harnstoff (Nicosulfuron),
1-(3-Ethylsulfonylpiperidin-2-ylsulfonyl)-3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)harnstoff (Rimsulfuron),
10 2-(3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)ureidosulfonyl)-6-trifluoromethyl-3-pyridincarbonsäuremethylester, Natriumsalz (DPX-KE 459, Flupursulfuron, s. Brighton Crop Prot. Conf. Weeds, 1995, S. 49).
Pyridylsulfonylharnstoffe, wie sie z.B. in DE-A 40 00 503 und DE-A 40 30 577 beschrieben sind, vorzugsweise solche der Formel

15



warin

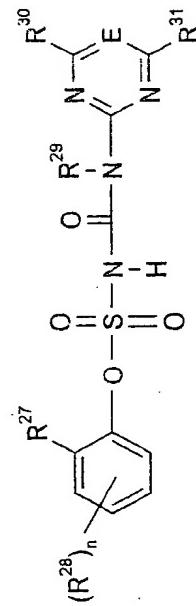
- E CH oder N, vorzugsweise CH,
R²⁰ Jod oder NR²⁵R²⁶,
25 R²¹ Wasserstoff, Halogen, Cyano, (C₁-C₃)-Alkyl, (C₁-C₃)-Alkoxy, (C₁-C₃)-Halogenalkyl, (C₁-C₃)-Halogenalkoxy, (C₁-C₃)-Alkylthio, (C₁-C₃)-alkyl, (C₁-C₃)-Alkoxycarbonyl, Mono- oder Di-((C₁-C₃)-alkyl)-amino, (C₁-C₃)-Alkylsulfinyl oder -sulfonyl, SO₂NR²⁷R²⁸ oder CO-NR²⁷R²⁸, insbesondere Wasserstoff,

- 30 R^x, R^y unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁-C₃)-Alkyl, (C₁-C₃)-Alkenyl, (C₁-C₃)-Alkiny, (C₁-C₃)-Alkyl oder zusammen -(CH₂)₄, -(CH₂)₅ oder -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂,

b4) Sulfondiamid-Derivate, z.B.

- n 0,1,2 oder 3, vorzugsweise 0 oder 1 ist,
Wasserstoff oder CH₃,
- R²² Halogen, (C₁-C₂)-Alkyl, (C₁-C₂)-Halogenalkyl, (C₁-C₂)-Alkoxy, (C₁-C₂)-Halogenalkoxy, vorzugsweise OCH₂CF₃,
- R²³ (C₁-C₂)-Alkyl, (C₁-C₂)-Halogenalkoxy, vorzugsweise OCHF₂, oder (C₁-C₂)-Alkoxy,
- R²⁴ (C₁-C₂)-Alkyl, (C₁-C₂)-Halogenalkoxy, vorzugsweise OCHF₂, oder (C₁-C₂)-Alkoxy,
- R²⁵ (C₁-C₄)-Alkyl,
- R²⁶ (C₁-C₄)-Alkylsulfonyl oder R²⁵ und R²⁶ gemeinsam eine Kette der Formel -(CH₂)₃SO₂- oder -(CH₂)₃SO₂-
- bedeuten, z.B. 3-(4,6-Dimethoxyxypyrimidin-2-yl)-1-(3-N-methylsulfanyl-N-methyl-aminopyridin-2-yl)-sulfonylharnstoff, oder deren Salze;

- b6) Alkoxyphenoxysulfonylharnstoffe, wie sie z.B. in EP-A 0 342 569 beschrieben sind, vorzugsweise solche der Formel



- 15 worin
- E CH oder N, vorzugsweise CH,
R²⁷ Ethoxy, Propoxy oder Isoproxy,
R²⁸ Halogen, NO₂, CF₃, CN, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Alkylthio oder (C₁-C₃)-Alkoxy-carbonyl, vorzugsweise in 6-Position am Phenylring,
n 0, 1, 2 oder 3, vorzugsweise 0 oder 1,
R²⁹ Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl oder (C₃-C₄)-Alkenyl,
R³⁰, R³¹ unabhängig voneinander Halogen, (C₁-C₂)-Alkyl, (C₁-C₂)-Alkoxy, (C₁-C₂)-Halogenalkyl, (C₁-C₂)-Halogenalkoxy oder (C₁-C₂)-Alkoxy-(C₁-C₂)-alkyl,
- 17 vorzugsweise OCH₃ oder CH₃, bedeuten, z.B. 3-(4,6-Dimethoxyxypyrimidin-2-yl)-1-(2-ethoxyphenoxy)-sulfonylharnstoff, oder deren Salze;
- 18 vorzugsweise OCH₃ oder CH₃, bedeuten, z.B.
- b7) Imidazolylsulfonylharnstoffe, z.B.
- 5 MON 37500, Sulfosulfuron (s. Brighton Crop Prot. Conf. 'Weeds', 1995, S. 57), und andere verwandte Sulfonylharnstoff-Derivate und Mischungen daraus;
- Typische Vertreter dieser Wirkstoffe sind unter anderem die nachfolgend aufgeführten Verbindungen: Amidosulfuron, Azimsulfuron, Bensulfuron-methyl, Chlorimuron-Ethyl, Chlorsulfuron, Cinosulfuron, Cyclosulfuron, Ethametsulfuron-methyl, Ethoxysulfuron, Flazasulfuron, Flupyralsulfuron-Methyl-Natrium, Halosulfuron-Methyl, Imazosulfuron, Imazosulfuron, Metsulfuron-Methyl, Nicosulfuron, Oxasulfuron, Primsulfuron-Methyl, Proslufuron, Pyrazosulfuron-Ethyl, Rimsulfuron, Sulfometuron-Methyl, Sulfosulfuron, Thifensulfuron-Methyl, Triasulfuron, Tribenuron-Methyl, Triflusulfuron-Methyl, Iodosulfuron-Methyl und dessen Natriumsalz (WO 92/13845), Mesosulfuron-Methyl (Agrow Nr. 347, 3. März 2000, Seite 22 (PJB Publications Ltd. 2000)) und Foramsulfuron (Agrow Nr. 338, 15. Oktober 1999, Seite 26 (PJB Publications Ltd. 2000)).
- 20 Die vorstehend aufgeführten Wirkstoffe sind z.B. bekannt aus The Pesticide Manual, 12. Auflage (1999), The British Crop Protection Council oder den nach dem einzelnen Wirkstoffen aufgeführten Literaturstellen.
- 25 Die flüssigen Formulierungen der vorliegenden Erfindung können gegebenenfalls neben den Komponenten a) und b) noch einen oder mehrere Hilfs- und Zusatzstoffe als weitere Komponenten enthalten, z.B.:
- (c) zusätzliche Tenside und/oder Polymere,
(d) organische Lösungsmittel,
(e) von ALS-Inhibitoren verschiedene Agrochemikalien wie Herbicide, Insektizide,
- 30 Fungizide, Safener, Wachstumsregulatoren oder Düngemittel,

- (f) übliche Formulierungs-Hilfsmittel wie Entschäumer, Verdunstungshemmer, Riechstoffe, Farbstoffe, Frostschutz- oder Konservierungsmittel,
- (g) Tankmischkomponenten, und/oder
- (h) zusätzliches Wasser.
- 5 So können in den flüssigen Formulierungen der vorliegenden Erfindung als Komponente c) beispielsweise eines oder mehrere ionogene oder nichtionogene Tenside und/oder Polymere oder/und eine oder mehrere Komponenten auf Silikon-Basis wie beispielsweise Trisloxantenside, Derivate von Polydimethylsiloxanen und/oder Silikonde enthalten sein. Beispiele für bevorzugte Komponenten c) sind (Poly) Alkylenoxidaddukte, insbesondere von Feitalkoholen und/oder Fettsäuren und/oder in der kontinuierlichen Phase unlösliche Komponenten. Beispiele für (Poly) Alkylenoxidaddukte sind Soprophor CY8® (Rhodia), Genapol X-060®, Genapol X-080® oder Genagen MEE® (Methylesterethoxylate) (Clariant) und andere endgruppenverschlossene Tenside mit einer Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl, tert-Butyl, i-Butyl, sec-Butyl oder Acetyl-Gruppe als Endgruppierung. Als in der kontinuierlichen Phase unlösliche Komponenten können beispielsweise anionogene Tenside wie Hostapur OSB® (Clariant), Netzer IS® (Clariant), Galoryl DT 201® (CFPI), Tamol® (BASF) oder Morwet D 425® (Witco) eingesetzt werden.
- 10 Durch Einarbeitung von in der kontinuierlichen Phase unlöslichen Komponenten oder auch unlöslicher Wirkstoffe in die Formulierungen ergeben sich Dispersions. Daher umfasst die vorliegende Erfindung auch Dispersions.
- 15 Außerdem können die erfundungsgemäßen flüssigen Formulierungen als Komponente d) auch Lösungsmittel z.B. organische Lösungsmittel wie unpolare Lösungsmittel, polare protische oder aprotisch dipolare Lösungsmittel und deren Mischungen enthalten. Beispiele für Lösungsmittel sind
- 20 aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Mineralöle, Paraffine oder Toluol, Xylene und Naphthalinderivate, insbesondere 1-Methylnaphthalin, 2-Methylnaphthalin, C₈-C₁₆-Aromaten gemische wie die
- 25 Außerdem können die erfundungsgemäßen flüssigen Formulierungen als Komponente e) auch Lösungsmittel im Sinne der vorliegenden Erfindung sind
- 20 Bevorzugte organische Lösungsmittel im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Esternöle wie Rapsölmethylester, Tetrahydrofurfuryalkohol oder Triacelin.
- 30 Die erfundungsgemäßen Flüssigformulierungen, können als Komponente e) neben den als Komponente b) enthaltenen ALS-Inhibitoren noch weitere von ALS-

- Solvesso®-Reihe (ESSO) z.B. mit den Typen Solvesso® 100 (Kp. 162-177 °C), Solvesso® 150 (Kp. 187-207 °C) und Solvesso® 200 (Kp. 219-282 °C) und C₆-C₂₀-Aliphaten, die linear oder cyclisch sein können, wie die Produkte der Shellsol®-Reihe, Typen T und K oder BP-n Paraffine,
- 5 halogenierte aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Methylen-chlorid bzw. Chlorbenzol, Ester wie Triacetin (Eissigsäuretriglycerid), Butyrolacton, Propylenkarbonat, Triethylcitrat und Phthalsäure-(C₁-C₂₂)alkylester, speziell Phthalsäure-(C₁-C₆)alkylester, Maleinsäure-(C₁-C₁₃)alkylester,
- 10 Alkohole wie Methanol, Ethanol, n- und i-Propanol, n-, i-, t-, 2-Butanol, Tetrahydrofurfuryalkohol, Ether wie Diethylether, Tetrahydrofuran (THF), Dioxan, Alkylenglykolmonoalkylether und -dialkylether wie z.B. Propylenglykolmono-methylether, speziell Dowanol® PM (Propylenglykolmono-methylether) oder Propylen-glykolmonoethylether, Ethylenglykolmonoethylether oder monoethylether, Diglyme und Tetraglyme,
- 15 Amide wie Dimethylformamid (DMF), Dimethylacetamid, Dimethylcapryl/caprin-fettsäureamid und N-Alkylpyrrolidone, Ketone wie das wasserlösliche Aceton, aber auch mit Wasser nicht mischbare Ketone wie beispielsweise Cyclohexanon oder Isophoron, Nitrite wie Acetonitril, Propionitril, Butyronitril und Benzonitril, Sulfoxide und Sulfone wie Dimethylsulfoxid (DMSO) und Sulfolan, sowie Öle im allgemeinen, wie Mineralöle oder Öle auf pflanzlicher Basis wie Maiskeimöl, Leinsaftöl und Rapsöl.
- 25

Inhibitoren verschiedene Agrochemikalien enthalten. Dies gilt beispielsweise für Kombinationen mit von ALS-Inhibitoren verschiedenen Herbiziden, z.B. aus der Gruppe der Phenoxyphenoxypropionate wie Diclofop-methyl, der Gruppe der Heteraryloxyphenoxypropionate wie Fenoxaprop-Ethyl oder Clodinafop-propargyl oder aus der Gruppe der Alkylazine, oder auch für die Kombination mit Safener-Wirkstoffen.

- 5 Von ALS-Inhibitoren verschiedene Herbizide sind z.B. Herbizide aus der Gruppe der Carbamate, Thiocarbamate, Halogenacetanilide, substituierte Phenoxy-, Naphthoxy- und Phenoxyphenoxycarbonsäure-Derivate sowie Heteraryloxy-phenoxyalkancarbonsäure-Derivate, wie Chinolyloxy-, Chinoxaly-oxy-, Pyridyloxy-, Benzoxazolyl-oxy- und Benzthiazolyl-oxyphenoxyalkan-carbonsäureester, Cyclohexandionabkömmlinge, Imidazolinone, Pyrimidinyloxy-pyridincarbonsäure-Derivate, Pyrimidyoxy-benzosäure-Derivate, Triazolo-pyrimidin-sulfonamid-Derivate sowie S-(N-Aryl-N-alkylcarbamoylmethyl)-dithiophosphorsäureester. Bevorzugt sind dabei Phenoxyphenoxy- und Heteraryloxyphenoxycarbonsäureester und -salze, Imidazolinone sowie Herbizide, die gemeinsam mit ALS-Hemmstoffen (Acetolactat-Synthetase-Hemmstoffe) zur Erweiterung des Wirkungsspektrums eingesetzt werden, z.B. Bentazon, Cyanazin, Atrazin, Dicamba oder Hydroxybenzonitrile wie Bromoxynil und loxynil und andere Blaitherbizide.

Geignete Herbizide, die in den erfundungsgemäßen Formulierungen als Komponente e) enthalten sein können, sind beispielsweise:

- 25 A) Herbizide vom Typ der Phenoxyphenoxy- und Heteraryloxyphenoxycarbonsäure-Derivate, wie A1) Phenoxyphenoxy- und Benzyl oxyphenoxy-carbonsäure-Derivate, z.B. 2-(4-(2,4-Dichlorphenoxy)-phenoxy)-propiansäuremethylester (Diclofop-methyl), 2-(4-(4-Brom-2-chlorphenoxy)-phenoxy)-propiansäuremethylester (DE-A 26 01 548), 2-(4-(4-Brom-2-fluorphenoxy)-phenoxy)-propiansäuremethylester (US-A 4,808,750),

- 2-(4-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-propiansäuremethylester (DE-A 24 33 057),
2-(4-(2-Fluor-4-trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-propiansäuremethylester (USA 4,808,750),
5 2-(4-(2,4-Dichlorbenzyl)-phenoxy)-propiansäuremethylester (DE-A 24 17 487),
4-(4-(4-Trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-pent-2-en-säureethylester,
2-(4-(4-Trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-propiansäuremethylester (DE-A 24 33 057);

- A2) "Einkernige" Heteraryloxyphenoxy-alkancarbonsäure-Derivate, z.B.
10 2-(4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)phenoxy)-propiansäureethylester (EP-A 0 002 925),
2-(4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)phenoxy)-propiansäurepropargylester
(EP-A 0 003 114),
2-(4-(3-Chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyl-oxy)phenoxy)-propiansäure-methylester
(EP-A 0 003 890),
15 2-(4-(3-Chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyl-oxy)phenoxy)-propiansäureethylester
(EP-A 0 003 890),
2-(4-(5-Chlor-3-fluor-2-pyridyl-oxy)phenoxy)-propiansäurepropargylester
(EP-A 0 191 736),
2-(4-(5-Trifluormethyl-2-pyridyl-oxy)phenoxy)-propiansäurebutylester
20 (Fluazifop-butyl);
A3) "Zweikernige" Heteraryloxyphenoxy-alkancarbonsäure-Derivate, z.B.
2-(4-(6-Chlor-2-chinoxalyloxy)phenoxy)-propiansäure-2-isopropylidenaminooxy-ethylester (Propaquizafop),
2-(4-(6-Chlor-2-chinoxalyloxy)phenoxy)-propiansäureethylester (Fenoxaprop-ethyl),
30 dessen D(+) Isomer (Fenoxaprop-P-ethyl) und 2-(4-(6-Chlorbenzthiazol-2-yloxy)phenoxy)-propiansäureethylester (DE-A 26 40 730),

2-(4-(6-Chlorchinoxalyloxy)phenoxy)propiunsäure-tetrahydro-2-furylmethylester
(EP-A 0 323 727);

- B) Chloracetanilide, z.B.
- 5 N-Methoxymethyl-2,6-diethyl-chloracetanilid (Alachlor),
N-(3-Methoxyprop-2-yl)-2-methyl-6-ethyl-chloracetanilid (Metolachlor),
N-(3-Methyl-1,2,4-oxadiazol-5-yl-methyl)-chloroacidsäure-2,6-dimethylamid,
N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(1-pyrazolylmethyl)-chloroacidsäureamid (Metazachlor);
- 10
- C) Thiocarbamate, z.B.
S-Ethyl-N,N-dipropylthiocarbamat (EPTC),
S-Ethyl-N,N-diisobutylthiocarbamat (Butylate);
- D) Cyclohexandionoxime, z.B.
3-(1-Allyloxyiminobutyl)-4-hydroxy-6-dimethyl-2-oxocyclohex-3-encarbon-
säuremethylester, (Alloxydim),
2-(1-Ethoxyiminobutyl)-5-(2-ethylthiopropyl)-3-hydroxy-cyclohex-2-en-1-on
- 15
- E) Imidazolinone, z.B.
- 2-(1-(3-Chlorallyloxy)iminobutyl)-5-(2-ethylthiopropyl)-3-hydroxy-cyclohex-2-en-1-
on,
- 25 2-(1-(3-Chlorallyloxy)iminopropyl)-5-(2-ethylthiopropyl)-3-hydroxy-cyclohex-2-en-1-
on (Clethodim),
2-(1-Ethoxyiminobutyl)-3-hydroxy-5-(thian-3-yl)-cyclohex-2-enon (Cycloxydim),
2-(1-Ethoxyiminopropyl)-5-(2,4,6-trimethylphenyl)-3-hydroxy-cyclohex-2-en-1-on
(Tralkoxydim);

- 2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-5-methylbenzoësäure-méthylester
und 2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-4-methylbenzoësäure
(Imazamethabenz),
5-Ethyl-2-(4-isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-pyridin-3-carbonsäure
- 5 (Imazathapyr),
2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-chinolin-3-carbonsäure
(Imazaquin),
2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-pyridin-3-carbonsäure (Imazapyr),
5-Methyl-2-(4-isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-pyridin-3-carbonsäure
- 10 (Imazethamethapyr);
- F) Triazolopyrimidinsulfonamid-Derivate, z.B.
N-(2,6-Difluorophenyl)-7-methyl-1,2,4-triazolo[1,5-c]pyrimidin-2-sulfonamid
(Flumetsulam),
- 15 N-(2,6-Dichlor-3-methylphenyl)-5,7-dimethoxy-1,2,4-triazolo[1,5-c]pyrimidin-2-
sulfonamid,
N-(2,6-Difluorophenyl)-7-fluor-5-methoxy-1,2,4-triazolo[1,5-c]pyrimidin-2-sulfonamid,
N-(2,6-Dichlor-3-methylphenyl)-7-chlor-5-methoxy-1,2,4-triazolo[1,5-c]pyrimidin-2-
sulfonamid,
- 20 N-(2-Chlor-6-methoxy carbonyl)-5,7-dimethyl-1,2,4-triazolo[1,5-c]pyrimidin-2-
sulfonamid (EP-A 0 343 752, US-A 4,988,812);
- G) Benzoylcyclohexandione, z.B.
2-(2-Chlor-4-methylsulfonylbenzoyl)-cyclohexan-1,3-dion (SC-0051, EP-A
25 0 137 963), 2-(2-Nitrobenzoyl)-4,4-dimethyl-cyclohexan-1,3-dion (EP-A 0 274 634),
2-(2-Nitro-3-methylsulfonylbenzoyl)-4,4-dimethylcyclohexan-1,3-dion (WO
91/13548);
- H) Pyrimidinyloxy-pyridinecarbonsäure- bzw. Pyrimidinyloxybenzoësäure-
- 30 Derivate, z.B.

25

3-(4,6-Dimethoxy(pyrimidin-2-yl)-oxy-pyridin-2-carbonsäurebenzyl-ester (EP-A

0 249 707),

3-(4,6-Dimethoxy(pyrimidin-2-yl)-oxy-pyridin-2-carbonsäuremethyl-ester (EP-A

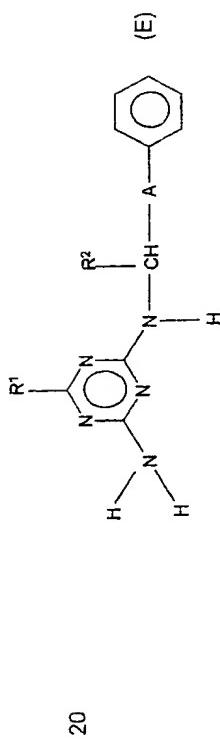
0 249 707),

5 2,6-Bis[(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)-oxy]-benzoësäure (EP-A 0 321 846),

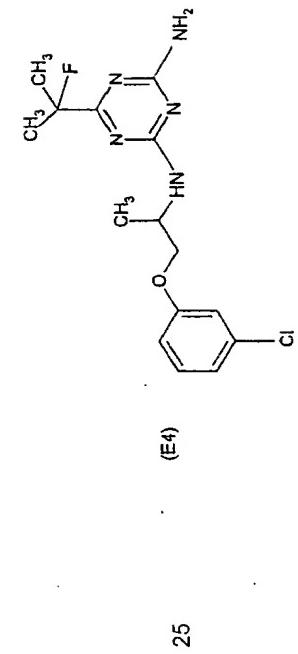
2,6-Bis[(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)-oxy]-benzoësäure-1-(ethoxycarbonyl-oxyethyl)-ester (EP-A 0 472 113);

1) S-(N-Aryl-N-alkyl-carbamoylmethyl)-dithiophosphonsäureester, wie S-[N-(4-Chlorphenyl)-N-isopropyl-carbamoylmethyl]-O,O-dimethyl-dithiophosphat
(Anilicphos).

J) Alkylazine, z.B. wie beschrieben in WO-A-97/08156, WO-A-97/31904, DE-A-19826670, WO-A-98/15536, WO-A-8/15537, WO-A-98/15538, WO-A-98/15539 sowie auch DE-A-19828519, WO-A-98/34925, WO-A-98/42684, WO-A-99/18100, WO-A-99/19309, WO-A-99/37627 und WO-A-99/65982, vorzugsweise solche der Formel (E)



20



25

warin
R¹ (C₁-C₄)-Alkyl oder (C₁-C₄)-Haloalkyl;

R² (C₁-C₄)-Alkyl, (C₃-C₆)-Cycloalkyl oder (C₃-C₆)-Cycloalkyl-(C₁-C₄)-Alkyl und
A -CH₂-, -CH₂-CH₂-, -CH₂-CH₂-CH₂-, -O-, -CH₂CH₂O-, -CH₂-CH₂-CH₂O-

bedeuten, besonders bevorzugt solche der Formel E1-E7

30

(5-Chlor-8-chinolinioxy)-essigsäure-2-(2-propyliden-iminoxy)-1-ethylester (S2-7),

(5-Chlor-8-chinolinioxy)-essigsäure-2-oxo-prop-1-yester (S2-8),

und verwandte Verbindungen, wie sie in EP-A-86 750, EP-A-94 349 und EP-A-191 736 oder EP-A-0 492 366 beschrieben sind.

f) Verbindungen vom Typ der (5-Chlor-8-chinolinioxy)-malonsäure,

vorzugsweise Verbindungen wie (5-Chlor-8-chinolinioxy)-malonsäure-diethylester, (5-Chlor-8-chinolinioxy)-malonsäurediethyllester,

(5-Chlor-8-chinolinioxy)-malonsäure-methyl-ethyllester und verwandte Verbindungen, wie sie in EP-A-0 582 198 beschrieben sind.

g) Wirkstoffe vom Typ der Phenoxyessig- bzw. -propionsäurederivate bzw. der aromatischen Carbonsäuren, wie z. B. 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure(ester)

(2,4-D), 4-Chlor-2-methyl-phenoxy-propionester (Mecoprop), MCPA oder 3,6-Dichlor-2-methoxy-benzoësäure(ester) (Dicamba).

h) Wirkstoffe vom Typ der Pyrimidine, die als bodenwirksame Safener in Reis angewendet werden, wie z. B. „Fenclorim“ (PM, S. 512-511) (= 4,6-Dichlor-2-phenylpyrimidin), das als Safener für Pfeilachlor in gesätem Reis bekannt ist.

i) Wirkstoffe vom Typ der Dichloracetamide, die häufig als Voraufauflaufsafener (bodenwirksame Safener) angewendet werden, wie z. B. „Dichlarmid“ (PM, S. 363-364) (= N,N-Diallyl-2,2-dichloracetamid), AR-29148' (= 3-Dichloracetyl-2,2,5-trimethyl-1,3-oxazolidon von der Firma Stauffer), „Benoxacor“ (PM, s. 102-103) (= 4-Dichloracetyl-3,4-dihydro-3-methyl-2H-1,4-benzoxazin).

APPG-1292" (= N-Allyl-N[(1,3-dioxolan-2-yl)-methyl]dichloracetamid von der Firma PPG Industries), ADK-24" (= N-Allyl-N-[allylamino carbonyl]-methyl]-dichloracetamid von der Firma Sagro-Chem),

AAD-67" oder AMON 4660" (= 3-Dichloracetyl-1-oxa-3-aza-spiro[4,5]decan

von der Firma Nitrokemia bzw. Monsanto), „Diclonon“ oder ABAS145138" oder ALAB145138" (= 3-Dichloracetyl-2,5,5-trimethyl-1,3-diazabicyclo[4.3.0]nonan von der Firma BASF) und „Flurazol“ oder AMON 13900" (siehe PM, 637-638) (= (RS)-3-Dichloracetyl-5-(2-furyl)-2,2-dimethyloxazolidon)

j) Wirkstoffe vom Typ der Dichloracetonderivate, wie z.B. AMG 191" (CAS-Reg. Nr. 96420-72-3) (= 2-Dichlormethyl-2-methyl-1,3-dioxolan von der Firma Nitrokemia), das als Safener für Mais bekannt ist, Wirkstoffe vom Typ der Oxymino-Verbindungen, die als Saatbeizmittel bekannt sind, wie z.B.

„Oxabetrinil“ (PM, S. 902-903) (= (Z)-1,3-Dioxolan-2-ylmethoxyimino(phenyl)acetonitril), das als Saatbeiz-Safener gegen Schäden von Metolachlor bekannt ist, „Fluxofenim“ (PM, S. 613-614) (= 1-(4-Chlorphenyl)-2,2-trifluor-1-ethanon-O-(1,3-dioxolan-2-yl)methyl)-oxim, das als Saatbeiz-Safener gegen Schäden von Metolachlor bekannt ist, und „Cyometrinil“ oder A-CGA-43089" (PM, S. 1304) (= (Z)-Cyanomethoxyimino(phenyl)acetonitril), das als Saatbeiz-Safener gegen Schäden von Metolachlor bekannt ist,

Wirkstoffe vom Typ der Thiazzolcarbonsäureester, die als Saatbeizmittel bekannt sind, wie z.B.

„Flurazo“ (PM, S. 590-591) (= 2-Chlor-4-trifluormethyl-1,3-thiazol-5-carbonsäurebenzylester), das als Saatbeiz-Safener gegen Schäden von Alachlor und Metolachlor bekannt ist,

Wirkstoffe vom Typ der Napthalindicarbonsäurederivate, die als Saatbeizmittel bekannt sind, wie z.B.

„Naphthalic anhydrid“ (PM, S. 1342) (= 1,8-Naphthalindicarbonsäureanhydrid), das als Saatbeiz-Safener für Mais gegen Schäden von Thiocarbamattherbiziden bekannt ist,

Wirkstoffe vom Typ Chromaneissigsäurederivate, wie z.B.

ACL 304415" (CAS-Reg. Nr. 31541-57-8) (= 2'-84-Carboxy-chroman-4-y)-essigsäure von der Firma American Cyanamid), das als Safener für Mais gegen Schäden von Imidazolinonen bekannt ist,

a) Wirkstoffe, die neben einer herbiziden Wirkung gegen Schadpflanzen auch Safenerwirkung an Kulturpflanzen wie Reis aufweisen, wie z.B.

5 „Dimepiperate“ oder AMY-93" (PM, S. 404-405) (= Piperidin-1-thiocarbonäure-S-1-methyl-1-phenylethylester), das als Safener für Reis gegen Schäden des Herbizids Molinate bekannt ist,

„Daimuron“ oder ASK 23" (PM, S. 330) (= 1-(1-Methyl-1-phenylethyl)-3-p-tolyl-harnstoff), das als Safener für Reis gegen Schäden des Herbizids Imazosulfuron bekannt ist,

„Cumyluron“ = AJC-940" (= 3-(2-Chlorphenylimethyl)-1-(1-methyl-1-phenyl-ethyl)-harnstoff, siehe JP-A-60087254), das als Safener für Reis gegen Schäden einiger Herbizide bekannt ist,

„Methoxyphenon“ oder ANK 049" (= 3,3'-Dimethyl-4-methoxy-benzophenon), das als Safener für Reis gegen Schäden einiger Herbizide bekannt ist,

„CSB“ (= 1-Brom-4-(chlormethylsulfonyl)-benzol) (CAS-Reg. Nr. 54091-06-4 von Kumiai).

In den erfindungsgemäßen flüssigen Formulierungen können als Komponente f) auch übliche Formulierungshilfsmittel wie Entschäumer, Frostschutzmittel, Verdunstungshammer, Konservierungsmittel, Riechstoffe oder Farbstoffe enthalten sein. Bevorzugte Formulierungshilfsmstoffe sind Frostschutzmittel und Verdunstungshammer wie Glycerin, z.B. in einer Menge von 2 bis 10 Gew.-% und Konservierungsstoffe, z.B. Mergal KN® (Riedel) oder Cobate C®.

Es können in den erfindungsgemäßen Formulierungen als Komponente g) auch Tankmisch-Komponenten enthalten sein. Beispiele hierfür sind Tankmisch-Additiva wie Telmion® (Hoechst) oder veresterte Pflanzenöle wie Actirob B®

(Novance) oder Hasten® (Victorian Chemicals), anorganische Verbindungen wie Ammoniumsulfat, Ammoniumnitrat und Düngemittel oder Hydrotrope.

- a) Wirkstoffe, die neben einer herbiziden Wirkung gegen Schadpflanzen auch Safenerwirkung an Kulturpflanzen wie Reis aufweisen, wie z.B.
- 5 „Dimepiperate“ oder AMY-93" (PM, S. 404-405) (= Piperidin-1-thiocarbonäure-S-1-methyl-1-phenylethylester), das als Safener für Reis gegen Schäden des Herbizids Molinate bekannt ist,
- „Daimuron“ oder ASK 23" (PM, S. 330) (= 1-(1-Methyl-1-phenylethyl)-3-p-tolyl-harnstoff), das als Safener für Reis gegen Schäden des Herbizids Imazosulfuron bekannt ist,
- „Cumyluron“ = AJC-940" (= 3-(2-Chlorphenylimethyl)-1-(1-methyl-1-phenyl-ethyl)-harnstoff, siehe JP-A-60087254), das als Safener für Reis gegen Schäden einiger Herbizide bekannt ist,
- „Methoxyphenon“ oder ANK 049" (= 3,3'-Dimethyl-4-methoxy-benzophenon), das als Safener für Reis gegen Schäden einiger Herbizide bekannt ist,
- „CSB“ (= 1-Brom-4-(chlormethylsulfonyl)-benzol) (CAS-Reg. Nr. 54091-06-4 von Kumiai).
- Als Komponente h) kann in den erfindungsgemäßen Formulierungen auch 5 zusätzliches Wasser enthalten sein.
- Die erfindungsgemäßen flüssigen Formulierungen können z.B. in Form von Lösungen, Emulsionskonzentraten oder Dispersionen wie Emulsionen oder Suspensionen vorliegen. Dabei liegt bevorzugt zumindest ein Wirkstoff aus der 10 Gruppe der ALS-Inhibitoren, vorzugsweise zumindest ein Sulfonylharnstoff in gelöster Form vor. In besonders bevorzugter Ausführungsform liegen alle enthaltenen Wirkstoffe in Lösung vor.
- Aus erfindungsgemäßen nahezu wasserfreien Lösungen können durch Zugabe von Wasser Mikroemulsionen, Makroemulsionen oder wasserhaltige Lösungen erhalten werden. Somit umfasst die vorliegende Erfindung neben nahezu wasserfreien Lösungen (z.B. in organischen Lösungsmitteln oder in den erfindungsgemäß enthaltenen Derivaten von Polycarbonsäuren) auch wasserhaltige Formulierungen wie O/W- und W/O-Mikroemulsionen oder EW- und EO-Makroemulsionen.
- 15 Durch Einarbeitung von in der kontinuierlichen Phase unlöslichen Komponenten oder Wirkstoffen in die Formulierungen ergeben sich Suspensionen. Daher umfasst die vorliegende Erfindung auch dieratische Suspensionen.
- 20 25

Der Wirkstoffgehalt der erfindungsgemäßen Formulierungen kann im allgemeinen zwischen 0,001 Gewichtsprozent und 50 Gewichtsprozent betragen, wobei im Einzelfall, insbesondere bei Verwendung mehrerer Wirkstoffe, auch höhere Beladungen möglich sind. Da ALS-Inhibitoren sehr effektive Wirkstoffe darstellen liegen die bevorzugten Aufwandmengen üblicherweise zwischen 1 und 50g a.i./ha, d.h. daß bereits mit diesen äußerst geringen Aufwandmengen massiv in den Aminosäure-metabolismus der Schadpflanzen eingegriffen wird und das Enzym Acetylactatsynthase gehemmt wird, wiederum zu einem Absterben der Schadpflanzen führt. Der Gehalt an Polycarbonsäurederivaten beträgt im allgemeinen 0,1-80%, kann im Einzelfall allerdings auch höher liegen.

Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formulierungen verwendbaren Hilfs- und Zusatzstoffe wie z.B. Tenside und Lösungsmittel sind im Prinzip bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", McG Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C.Hauser-Verlag, München, 4. Auflage 1986.

Bevorzugte Verhältnisse der Komponenten a) : b) in den erfindungsgemäßen flüssigen Formulierungen, insbesondere Emulsionskonzentraten sind 1:0.1-1:100, bevorzugt 1:1-20, beispielsweise ca. 1:2, 1:3, 1:5, 1:6, 1:7 oder 1:10.

Die erfindungsgemäßen flüssigen Formulierungen lassen sich durch übliche bereits bekannte Verfahren herstellen, d.h. beispielsweise durch Vermischen der verschiedenen Komponenten mit Hilfe von Rührern, Schüttbern oder (statischen) Mischern. Dabei ist gegebenenfalls ein kurzzeitiges Erwärmen von Vorteil. Im Falle salzartiger ALS-Inhibitoren eröffnet dieses einfache Verfahren die Möglichkeit, die entsprechenden ALS-Inhibitor-Salze in-situ herzustellen, indem man beispielsweise

- nichtionogene Tenside verwendet, bei denen keine nachträgliche Neutralisation des Katalysators – im allgemeinen ein Metalkatalysator – durchgeführt wurde. Die vorliegende Erfindung umfaßt somit auch die zur Herstellung der erfindungsgemäßen flüssigen Formulierungen beschriebenen Verfahren. Diese zeichnen sich insbesondere durch produktstechnische Vorteile aus.
- In einer bevorzugten Ausführungform werden ALS-Inhibitoren wie Sulfonylharnstoffe mit Gegenionen verwendet, die Phasentransfereigenschaften aufweisen. Solche Gegenionen sind beispielsweise organische Gegenionen wie organische Ammonium-, Sulfonium- oder Phosphoniumionen. Derartige Gegenionen lassen sich besonders einfach in die Formulierungen einarbeiten, wenn sie als Beimischungen zu zusätzlichen beispielsweise nichtionogenen Formulierungskomponenten enthalten sind. Daher umfaßt die Erfindung auch die Einarbeitung der Gegenionen in die Formulierungen.
- Die erfindungsgemäßen flüssigen Formulierungen enthalten vorzugsweise (a) 0,1 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-% an Derivaten von Polycarbonsäuren, insbesondere ein oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe der Gemintenside und/oder Sulfosuccinate,
- (b) 0,001 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-% herbizider Wirkstoffe aus der Gruppe der ALS-Inhibitoren, vorzugsweise aus der Gruppe der Sulfonylharnstoffe,
- (c) 0 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 50 Gew.-% weiterer Tenside und/oder Polymere,
- (d) 0 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-% organischer Lösungsmittel,
- (e) 0 bis 50 Gew.-% vorzugsweise 0 bis 30 Gew.-% von ALS-Inhibitoren verschiedener Agrochemikalien,
- (f) 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 10 Gew.-% üblicher Formulierungshilfsstoffe, und
- (h) 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 10 Gew.-% zusätzliches Wasser.

- Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Formulierungen sind wasserfrei
Emulsionskonzentrate, enthaltend
- (a) 10 bis 60 Gew.-% an Derivaten von Polycarbonsäuren, insbesondere ein oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe der Geminitenside und/oder Sulfosuccinate,
 - (b) 1 bis 15 Gew.-% an herbiziden Wirkstoffen vom Typ der ALS-Inhibitoren, insbesondere aus der Gruppe der Sulfonylharnstoffe,
 - (c) 0 bis 50 Gew.-% an weiteren Tensiden und/oder Polymeren,
 - (d) 0 bis 30 Gew.-% an organischen Lösungsmitteln
 - (e) 0 bis 50 Gew.-% an von ALS-Inhibitoren verschiedener Agrochemikalien und (f) 0 bis 10 Gew.-% an üblichen Formulierungshilfsstoffen.

Die erfindungsgemäßen flüssigen Formulierungen können z.B. zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs verwendet werden. Hierzu wird eine wirksame Menge der erfindungsgemäßen Formulierung, falls erforderlich nach Verdünnen mit Wasser, auf die Samen, Pflanzen, Pflanzenteile oder die Anbaufläche appliziert.

Die erfindungsgemäßen Formulierungen stellen physikalisch und chemisch stabile Formulierungen dar, welche bei Verdünnung mit Wasser Spritzbrühen mit physikalisch-anwendungstechnisch günstigen Eigenschaften ergeben. Darüber hinaus weisen die erfindungsgemäßen Formulierungen günstige biologische Eigenschaften auf und sind breit einsetzbar, z.B. zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs.

Beispiele

- Die in Tabelle 1 angegebenen Komponenten wurden in den angegebenen Mengen miteinander vermischt und im Fall der Beispiele XI-XIV anschließend vermahlen.
- 5 Die Ausgangswerte und Endwerte (g Sulfonylharnstoff in der Formulierung) wurden mit HPLC bestimmt. In den Beispielen I – XI und XV wurden Emulsionskonzentrate erhalten, in den Beispielen XII – XIV wurden Dispersionen erhalten. Die Beispiele zeigen, daß sich Derivate von Polycarbonsäuren, insbesondere vom Typ der Sulfosuccinate, stabilisierend auf flüssig formulierte Sulfonylharnstoffe auswirken.
 - 10 Dabei können in den erfindungsgemäßen Formulierungen auch Lösungsmittel (Beispiele IV - VII), kommerzielle Adjuvantien (Beispiele X und XI), nichtionogene Tenside (Beispiel IX) oder dispergierte Tensidkomponenten (Beispiele XII, XIII und XIV) enthalten sein. Außerdem können die erfindungsgemäßen Formulierungen neben stabilen „Ein-Wirkstoff-Formulierungen“ auch solche mit zwei, drei oder 15 mehreren Wirkstoffen sein.

In Tabelle 1 beziehen sich Zahlenangaben auf das Gewicht in Gramm.

		Abkürzungen zu Tabelle 1
5	NBu ₄	Tetrabutylammonium
	Na	Natrium
	NaDOS	Natrium-Di(ethylhexyl)sulfosuccinat
	TlF-alkohol	Tetrahydrofuranylalkohol
10	Eumulgin CO 3522®	Rübölethoxylat (Cognis GmbH)
	E1	2-Amino-4-(1-fluor-1-methyl-ethyl)-6-(3-phenyl-1-cyclobutyl-1-propylamino)-1,3,5-Triazin
15		
20		
25		
30		Tabelle 1: Formulierungsbeispiele für erfindungsgemäße Flüssigformulierungen

Formamulfuron-NBu ₄	6,22	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV
Mesosulfuron-Na	8,39														
Jodosulfuron		7,46	7,47	3,72	10,18	6,31	4,65	4,61	7,44	7,45	13,16	13,68	13,94	1,54	E1
Fenoxaprop-Ethyl															4,46
Mefenpyr-D-Ethyl															4,46
Triton GR 7 ME [®]	93,78	69,95	81,98	82,04	31,0	49,75	90,6	84,36	82,59	82,67	82,10	78,95	79,81	15,00	
Na-DOS															
THF-alkohol		21,66							24,99						
Propilenkarbonat		10,56													
Triбуyliposphat		10,49													
Solvesso 200 [®]						40,07									3,00
H ₂ O						65,28			39,52						58,47
Emulgator										19,79					
Haseten [®]										9,88					
Netzer 15 [®]											4,74				
Mowat D425 [®]												7,37			
Hostapar OSB [®]													6,25		
Ausgangswert	6,17	8,36	7,32	7,38	3,04	10,3	6,11	4,31	3,14	7,23	6,70	13,50	14,20	1,420	
Endwert (Sulfonylharmstoff)	6,12	8,10	7,31	7,22	2,90	9,84	5,85	4,17	3,07	7,09	6,66	13,20	14,10	13,50	1,33
Vergleichsbispiel															

10 In Tabelle 2 beziehen sich die Zahlennangaben auf das Gewicht in Gramm.

Tabelle 2: Beispiele für Flüssigformulierung, in denen es zum Abbau des Wirkstoffs während der Lagerung kommt

5 Zusatz einer tensidischen Komponente wie Genapol X-060[®] ist die Lagerstabilität noch geringer (Beispiel 2). Bei Formulierung erhalten, sondern ein bei Lagerung instabiles System - wie anhand von Tabelle 2 deutlich wird (Beispiel 1). Bei Ausgangswerte und Endwerte (g Jodosulfuron in der Formulierung) wurden mit HPLC bestimmt. Es wird keine stabile Jodosulfuron, Fenoxaprop-Ethyl, Mefenpyr-Dethyl und Propilenkarbonat wurden in den angegebenen Mengen gemischt. Die

Zusatz einer tensidischen Komponente wie Genapol X-060[®] ist die Lagerstabilität noch geringer (Beispiel 2).

Formulierung erhalten, sondern ein bei Lagerung instabiles System - wie anhand von Tabelle 2 deutlich wird (Beispiel 1). Bei Ausgangswerte und Endwerte (g Jodosulfuron in der Formulierung) wurden mit HPLC bestimmt. Es wird keine stabile Jodosulfuron, Fenoxaprop-Ethyl, Mefenpyr-Dethyl und Propilenkarbonat wurden in den angegebenen Mengen gemischt. Die

Patentansprüche

1. Flüssige Formulierung enthaltend a) ein oder mehrere Derivate von Polycarbonsäuren und b) einen oder mehrere Wirkstoffe aus der Gruppe der ALS-Inhibitoren.
- 5 2. Flüssige Formulierung nach Anspruch 1, welche als Komponente a) ein oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe der Geminitenside und/oder Sulfosuccinate enthält.
- 10 3. Flüssige Formulierung nach Anspruch 1 oder 2, welche als Komponente b) einen oder mehrere Sulfonylharnstoffe enthält.
- 15 4. Flüssige Formulierung nach einem oder Ansprüche 1 bis 3, welche als Komponente a) eine oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe der Geminitenside der allgemeinen Formel (II) $R^5\text{-CONA-R}^6\text{-NBCO-R}^7$ oder (III) $R^5\text{-O-CO-CH}(\text{SO}^3\text{M})\text{-R}^6\text{-CH}(\text{SO}^3\text{M})\text{-CO-O-R}^7$ enthält, worin
- 20 R^5, R^7 unabhängig voneinander gleich oder verschieden ein verzweigter oder unverzweigter, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeuten,
- R^6 ein „Spacer“ aus einer unverzweigten oder verzweigten Kette mit 2 bis 100 Kohlenstoffatomen bedeutet, die 0 bis 20 Sauerstoffatome, 0 bis 4 Schwefelatome und/oder 0 bis 3 Phosphoratome enthält und die 0 bis 20 funktionelle Seitengruppen aufweist und die 0 bis 100, Alkoxygruppen enthält,
- 25 A,B unabhängig voneinander gleich oder verschieden ein Polyalkylenoxidrest mit terminaler OH-, $C_1\text{-}C_{20}$ -Alkyl-, Carboxyethyl-, Carboxymethyl-, Sulfonsäure-, Schwefelsäure-, Phosphorsäure- oder Belain-Gruppierung bedeuten, und
- 30

				T=54°C, 14 Tage
				d.h. nach Lagerung bei
				Endwert (Jodosulfuron), <0,05
				(Jodosulfuron)
			1,29	1,35
		Ausgangswert		
			10,0	
		Genapol X-060®		
			83,35	73,35
		Propylene-carbonat		
			4,17	
		Mefenpyr-Diethyl		
			11,08	
		Fenoxaprop-Ethyl		
			1,40	
		Jodosulfuron		
	2			

M ein Kation ist.

5. Flüssige Formulierung nach einem oder oder Ansprüche 1 bis 3, welche als Komponente a) eine oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe der Sulfosuccinate der allgemeinen Formel (I) $R^1-X-CO-CH_2-CH(SO_3R^3)-CO-Y-R^2$ enthält, worin

R^1, R^2 unabhängig voneinander gleich oder verschieden H, ein unsubstituierter oder substituierter C₁-C₃₀-Kohlenwasserstoffrest, oder ein (Poly) Alkyleneoxidaddukt bedeuten,
R³ ein Kation ist, und
 X, Y unabhängig voneinander gleich oder verschieden O oder NR⁴ bedeuten, worin R⁴ H, unsubstituierter oder substituierter C₁-C₃₀-Kohlenwasserstoffrest, Dicarboxyethyl oder ein (Poly) Alkyleneoxidaddukt ist.

6. Flüssige Formulierung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, enthaltend als Komponente b) ein oder mehrere Wirkstoffe aus der Gruppe der ALS-Inhibitoren in Kombination mit einem oder mehreren von ALS-Inhibitoren verschiedenen Agrochemikalien.

7. Flüssige Formulierung, nach einem der Ansprüche 1 bis 6 enthaltend
(a) ein oder mehrere Derivate von Polycarbonsäuren,
(b) einen oder mehrere Wirkstoffe aus der Gruppe der ALS-Inhibitoren, vorzugsweise aus der Gruppe der Sulfonylharnstoffe, sowie ein oder mehrere weitere Komponenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

- (c) zusätzlichen Tensiden und/oder Polymeren,
- (d) organische Lösungsmittel,
- (e) von ALS-Inhibitoren verschiedene Agrochemikalien,
- (f) übliche Formulierungshilfsmittel,

(g) Tankmischkomponenten, und/oder

(h) Wasser.

5. Flüssige Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, enthaltend
8. Flüssige Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, enthaltend
- 5 (a) 0,1 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer Derivate von Polycarbonsäuren,
- (b) 0,001 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer Wirkstoffe aus der Gruppe der ALS-Inhibitoren, vorzugsweise aus der Gruppe der Sulfonylharnstoffe,
- 10 (c) 0 bis 60 Gew.-% zusätzliche Tenside und/oder Polymere,
- (d) 0 bis 90 Gew.-% organische Lösungsmittel,
- (e) 0 bis 50 Gew.-% von ALS-Inhibitoren verschiedene Agrochemikalien,
- (f) 0 bis 20 Gew.-% übliche Formulierungshilfsmittel und/oder
- (h) 0 bis 50 Gew.-% Wasser.
- 15 9. Flüssige Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, enthaltend
- a) 10 bis 60 Gew.-% eines oder mehrerer Derivate von Polycarbonsäuren,
- b) 1 bis 15 Gew.-% eines oder mehrerer Wirkstoffe aus der Gruppe der ALS-Inhibitoren, vorzugsweise aus der Gruppe der Sulfonylharnstoffe,
- 20 c) 0 bis 50 Gew.-% zusätzliche Tenside und/oder Polymere,
- d) 0 bis 30 Gew.-% organische Lösungsmittel,
- e) 0 bis 50 Gew.-% von ALS-Inhibitoren verschiedene Agrochemikalien und/oder
- f) 0 bis 10 Gew.-% übliche Formulierungshilfsmittel.
- 25 10. Flüssige Formulierung nach einem der Anprüche 1 bis 9 in Form einer Lösung, Dispersion oder eines Emulsionskonzentrats.

11. Verfahren zur Herstellung einer gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 definierten flüssigen Formulierung, dadurch gekennzeichnet, daß man die Komponenten miteinander vermischt.

Zusammenfassung

5 12. Verfahren gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die Komponenten nach dem Vermischen vermaht.

13. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wirksame Menge einer Formulierung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, falls erforderlich nach Verdünnen mit Wasser, auf die Samen, Pflanzen, Pflanzenteile oder die Anbaufläche appliziert.

Die vorliegende Erfindung betrifft flüssige Formulierungen (Zubereitungen) enthaltend a) ein oder mehrere Derivate von Polycarbonsäuren und b) einen oder mehrere Wirkstoffe aus der Gruppe der ALS-Inhibitoren.

Flüssige Formulierung